

TT690 合金の粒界割れ感受性に及ぼす水素および温度の影響解明に関する研究

著者	伊藤 譲
号	51
学位授与番号	3644
URL	http://hdl.handle.net/10097/37312

氏 名	いとう ゆずる 伊 藤 譲
授 与 学 位	博士（工学）
学 位 授 与 年 月 日	平成18年9月13日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）機械知能工学専攻
学 位 論 文 題 目	TT690 合金の粒界割れ感受性に及ぼす水素および温度の 影響解明に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 三浦 英生
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 三浦 英生 東北大学教授 坂 真澄 東北大学教授 横堀 壽光 東北大学教授 庄子 哲雄 東北大学客員教授 米澤 利夫

論 文 内 容 要 旨

1960 年後半に米国で開発された Cr 量 30%、Ni 量 60%の固溶強化型ニッケル基 690 合金に、特殊熱処理（TT 処理：700°C-15 時間）を施して結晶粒界に母相と整合した Cr 炭化物（ $M_{23}C_6$ ）を析出させた TT690 合金は、現在、耐 PWSCC（Primary Water Stress Corrosion Cracking）性が極めて高い材料として多用されている。しかし、1999 年以降、実験室レベルでは TT690 合金でも約 54°C の低温水中において粒界割れ（Low Temperature Crack Propagation；LTCP）が生じ、弾塑性破壊靱性 J_{IC} 値が、高温高压水中と大気中の値と比較して 1/8～1/10 に低下するという報告があり波紋を呼んでいる。本研究では、TT690 合金の、室温近傍という低温領域における粒界割れ感受性の支配因子、すなわち LTCP の本質的な破壊メカニズムを解明し、高経年化プラントの健全性評価指針を確立することを目的として、特にき裂の進展挙動に顕著な影響を及ぼすと考えられる環境温度と材料内部の水素の拡散・凝集挙動を、系統的な実験に基づき定量的に明らかにした。

はじめに、TT690 合金の低温水中における破壊靱性（き裂進展抵抗）の低下因子として、材料内を拡散する水素が重要な支配因子である可能性が高いと推定した。そこで TT690 合金の水素拡散定数を定量的に評価し、50°C における水素拡散定数が $8.9 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ であることを明らかにした。また、少なくとも 6%までの残留ひずみの範囲では水素拡散定数は変化せず、本合金の平滑材はひずみによる水素の凝集加速が生じにくい、すなわち水素による割れ感受性の低い材料であることを明らかにした。

金属材料の多くは多結晶材料であることから結晶粒間の界面、すなわち粒界は原子の規則配列が不連続に変化する場所であり、その構造は材料の力学的特性や機能と密接に関係していると考えられる。そこで、TT690 合金の平滑材への水素注入による延性低下挙動を実証し、その原因解明のため結晶粒界構造と粒界偏析元素の分析を行った。その結果、水素を十分注入した場合には本合金は明確な延性低下挙動を示し、破面には P の偏析と Cr 炭化物の析

出が認められた。この粒界に析出した $M_{23}C_6$ 型の微細な Cr 炭化物と P 偏析が室温から 50℃ という低温領域で水素の粒界凝集現象を加速している可能性を明らかにした。また、破壊モードが延性破壊から水素脆化による粒界割れに移行する臨界水素濃度が明確に存在し、材料中の平均水素濃度が飽和濃度の約 8% (=約 128 ppm) に達すると粒界割れが顕在化することを明らかにした。

LTCP が破壊靱性の低下によるものならば、引張強度特性にもその特徴が現れると考えられる。そこで、主としてき裂発生を観察を目的に、き裂のない平滑平板引張試験片で低ひずみ速度引張 (Slow Strain Rate Tensile ; SSRT) 試験を実施し、TT690 合金の単軸応力場における粒界割れ感受性を実測した。その結果、環境雰囲気よりも試験温度の影響が顕著に現れ、例えば真空中であっても Fig. 1 に示すように室温から 50℃ という低温では、十分な延性と破壊強度を伴った延性粒界破壊挙動を示すことを明らかにした。この原因は、主として耐 PWSCC 性向上のために粒界に析出させた微細な Cr 炭化物 ($M_{23}C_6$) と母相との界面の脆い性質 (Cr 炭化物を核とした粒界ディンプル生成) によることを明らかにした。

一般に水素は、高応力／高ひずみ場で転位密度の高い塑性領域、すなわちき裂先端付近の高三軸応力場で凝集することが知られている。平滑平板引張試験片の内部には、均一な単軸応力場が形成されており、環境側から水素が供給されても集中的に凝集する場が無かったため、環境の影響は顕在化しなかった可能性がある。そこで、予めき裂を導入した破壊力学試験片を使用し、き裂先端付近での高三軸応力状態における TT690 合金の粒界割れ感受性に及ぼす水素の影響を実証した。すなわち、Fig. 2 に示すように、室温大気中で約 0.74 mm のき裂の進展に対し、50℃ 模擬加圧水型軽水炉 (Pressurized Water Reactor ; PWR) 一次冷却水中では水素濃度 15 ppb 以下で約 1.5 mm、水素濃度約 6.9 ppm で約 3.1 mm 進展した。この結果から、50℃ の模擬 PWR 一次冷却水中 (環境) から供給される水素は明らかに粒界き裂進展を助長することを実証した。したがって、き裂先端付近の高三軸応力場における TT690 合金の粒界割れ感受性には水素が顕著な影響を及ぼすことを明らかにし、50℃ の模擬 PWR 一次冷却水中ではき裂進展抵抗が明確に低下することを実証した。

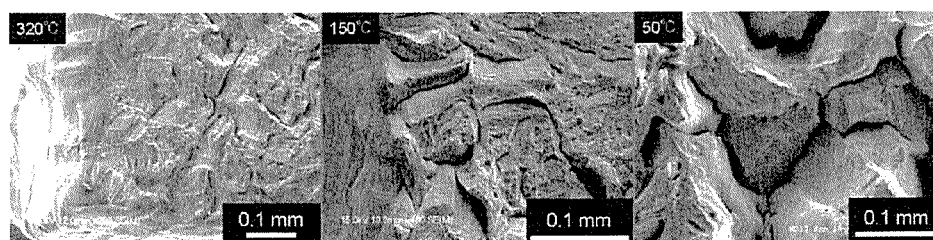


Fig. 1 Effect of temperature on the fracture surface after the SSRT tests under a constant strain rate of 2.5×10^{-6} 1/s

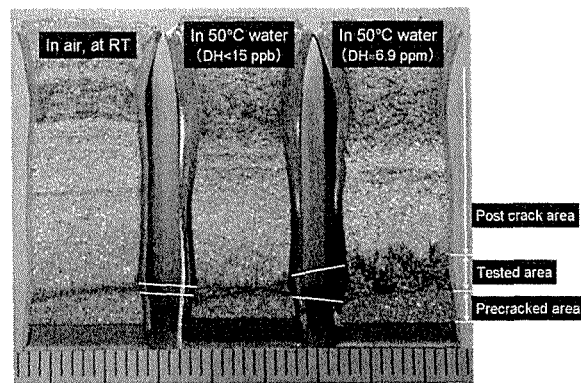


Fig. 2 Effect of the ambient on the length of crack grown during the CGR test

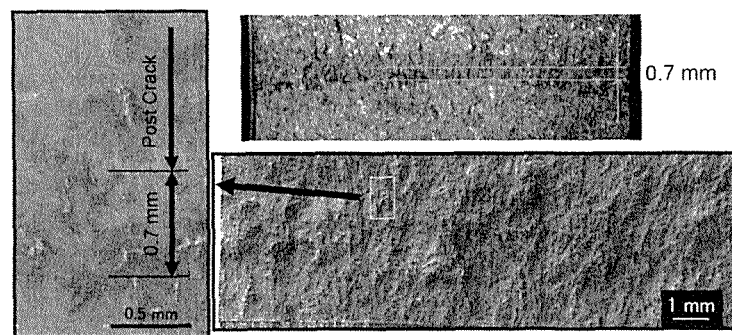


Fig. 3 Fracture surface after the CGR test under $K=30$ and $40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ at 50°C in the water

次に、従来の研究からき裂が進展しないと考えられてきた一定応力拡大係数条件下でもき裂進展試験を行い、 50°C の模擬PWR一次冷却水中におけるTT690合金の粒界割れ感受性に及ぼす水素の影響とき裂進展速度を定量的に測定した。その結果、 50°C の模擬PWR一次冷却水中では、一定の負荷 ($K=30\sim40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$) 環境でも2350時間で0.7 mmのき裂進展が生じることを確認し、き裂進展速度として $da/dt=8.3\times10^{-11} \text{ m/s}$ を得た。すなわち、 50°C の模擬PWR一次冷却水中では、一定応力拡大係数条件下でも環境助長割れ(Environmentally Assisted Cracking; EAC)が生じることを世界で初めて明らかにした。

破壊のクライテリアに及ぼす水素の材料内の移動速度とき裂進展速度の相関性を定量的に考察した。き裂先端近傍の水素の移動速度は約 $5\times10^{-10} \text{ m/s}$ であり、 50°C 模擬PWR一次冷却水中の $K=30\sim40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ におけるき裂進展速度 $da/dt=8.3\times10^{-11} \text{ m/s}$ とほぼ同等であり、水素の凝集が十分起こりえる環境が形成されていることを明らかにした。溶存水素濃度が約6.9 ppmの 50°C 模擬PWR一次冷却水中において荷重線変位速度を一桁(0.05 mm/hから0.005 mm/h)減速させたき裂進展抵抗試験では、Fig. 4に示すようにき裂進展長さには実質的に変化は認められず、LTCPのひずみ速度依存性は発現しなかった。これは、0.05 mm/hの負荷条件でもき裂進展速度より水素の移動速度が十分大きかったためであることを確認した。

酸化動力学とき裂先端力学を連成させた予測式（FRI モデル）に基づき予測した J-R 曲線で実験結果を、Fig. 5 に示す。EAC の結果として得られる J-R 曲線は、き裂先端付近での高三軸応力状態における TT690 合金の粒界割れ感受性に及ぼす水素の影響を定量的に説明でき、50°C 模擬 PWR 一次冷却水中ではき裂進展抵抗が低下することを確認した。したがって、TT690 合金の LTCP とは「水素によって助長された粒界型の環境助長割れ」によりき裂が進展したもので、材料本来の破壊靱性が低下した現象ではないことを明らかにした。

2003 年 10 月より導入された日本の維持基準を考慮し、本研究結果に基づいた原子炉構造物内でのき裂進展挙動を定量的に評価した。実機プラントの TT690 合金で生じる最大負荷応力を降伏応力（300 MPa）と仮定した場合、EAC が生じる応力拡大係数（ $40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ）に達する初期き裂長さは 5.7 mm となることを確認した。さらにプラントの起動停止日数／年を 4 日、運転年数を 60 年と仮定した場合のき裂進展長さは約 2.1 mm にしか達することはない、定期検査中に既存の非破壊検査技術で十分発見できることが明らかになった。したがって、本研究で提案した手法により LTCP のき裂進展挙動は定量的に予測可能であり、高経年化プラントの健全性評価指針の構築に貢献することができた。

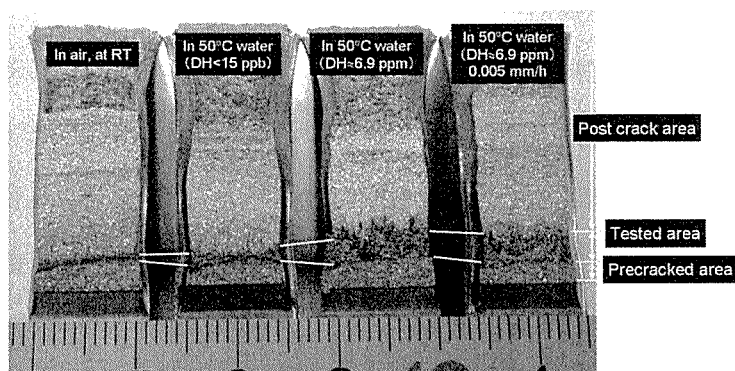


Fig. 4 Effect of hydrogen on the length of crack grown during the fracture test in the water at 50°C

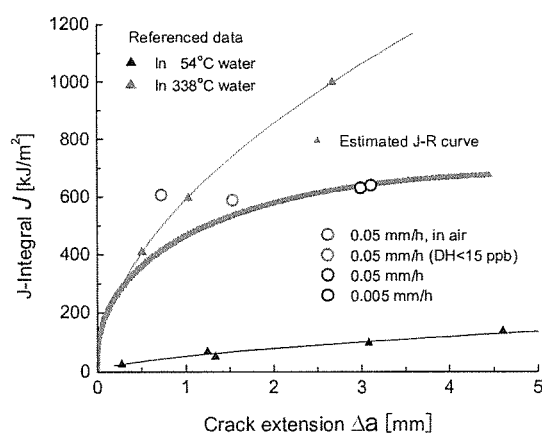


Fig. 5 Prediction result of the length of cracks caused by LTCP of Alloy 690TT

論文審査結果の要旨

世界規模での地球温暖化対策に鑑み、今後の化石エネルギー源の枯渇も考慮すると、原子力発電の安心で安全な維持運営手法の確立は必須課題となっている。世界で稼動している原子力プラントの過半数は加圧水型軽水炉（PWR）であり、高温高压構造部分には Ni 基耐熱合金が多用されている。この Ni 基合金には、高温高压環境の信頼性を支配する応力腐食割れ対策を考慮し、Cr 濃度を約 30%にまで高め、かつ Cr 炭化物を結晶粒界に均一分散させる熱処理（TT 処理）を施した TT690 合金が採用されており、長期信頼性は保証されたものと考えられてきた。しかし、この TT690 合金が経年劣化し、室温近傍で破壊靱性の低下により割れを生じるという報告がなされ、高経年化したプラントほど許容き裂寸法が微細化することから、運転中のプラントの信頼性保証が極めて困難になることが懸念された。そこで本研究は、破壊の支配因子として環境からの水素の拡散浸入と凝集および温度の影響に着目し系統的な実験研究と理論解析を通し、TT690 合金の室温近傍での破壊メカニズムを定量的に解明し、原子力プラントの健全性評価手法を確立することを目的としたもので、全編 8 章からなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の目的と意義について述べている。

第 2 章では、室温近傍において通常の鉄鋼材料と比較して二桁以上低い TT690 合金中の水素拡散速度を定量的に測定する手法を確立し、拡散に及ぼす残留ひずみの影響も解明している。本成果は後の理論解析にも使用する工学的に有用なデータベースを提供するものである。

第 3 章では、丸棒試験片に水素を電気化学的透過法で注入し、水素脆化に伴う粒界割れを生じる臨界水素濃度を定量的に明らかにし、通常のプラント運転環境では水素脆化に基づく粒界割れは生じないことを示している。これは工学上、プラントの健全性を明らかにする有用な知見である。

第 4 章では平滑試験片を使用し、模擬 PWR 一次冷却水環境における漸次増加荷重負荷条件下における破壊挙動を定量的に評価している。320℃から 150℃までの高温環境では顕著な延性破壊を示すものの、室温から 50℃においては真空・大気中でも延性粒界割れが生じ、環境温度が重要な破壊の支配因子であることを明らかにしている。これは本合金の破壊メカニズムが複数存在することを明らかにした知見であり、工学上有用である。

第 5 章では疲労による予き裂を導入した試験片に対し、模擬 PWR 一次冷却水環境における漸次増加荷重負荷試験を実施し、わずか 15 ppb という低濃度水素が混入していてもき裂が明確に加速進展することを明らかにし、TT690 合金が室温近傍で、環境からき裂先端に浸入した水素により環境助長割れを起こすことを明らかにしている。これは環境水中でのき裂進展が破壊靱性の低下ではなく、き裂進展抵抗の低下によるものであることを実証したもので、工学上重要な知見である。

第 6 章では環境助長割れに基づくき裂進展速度を定量的に測定しており、応力拡大係数が一定の環境下でも安定にき裂が進展することを初めて実証している。これは実プラントの起動・停止あるいは定期点検中において環境助長割れによりき裂が進展する可能性を明確に示したもので、工学上重要な知見である。

第 7 章では、環境助長割れに基づくき裂の進展挙動を定量的に評価する手法につき理論解析を展開しており、TT690 合金では、50℃でき裂先端に高多軸応力場が形成されると水素の凝集が生じ、環境水中の水素濃度が低くても環境助長割れが生じること、またそのき裂進展状況は、酸化動力学とき裂先端力学を連成させた予測式で定量的に評価できることを明らかにしている。本知見はプラントの健全性評価の上で工学上極めて有用な知見である。

第 8 章は結論である。

以上 要するに本論文は、PWR プラントで多用されている TT690 合金の低温の破壊メカニズムを明らかにするとともに、実環境でのき裂進展挙動を定量的に予測する手法を確立したもので、ここで得られた成果は、プラント等、機器構造物の安全性、信頼性の向上に裨益するものであり、機械知能工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。